Einwirkung von Lithium-phenyl auf Diphenylmethylen-campher

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Rudolf Hagenbach
aus Basel

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1945

Einwirkung von Lithium-phenyl auf Diphenylmethylen-campher

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Rudolf Hagenbach
aus Basel

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1945

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 6. Juni 1944.

Prof. Dr. *Ed. Handschin*,
Dekan.

Herrn *Rudolf Hagenbach* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 6. Juni 1944 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 6. Juni 1944 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Einwirkung von Lithium-phenyl auf Diphenylmethylen-campher

kann eingesehen oder entliehen werden:

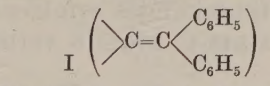
1. in der org.-chem. Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVIII, Fasciculus Primus 1945.

Einwirkung von Lithium-phenyl auf Diphenylmethylen-campher.

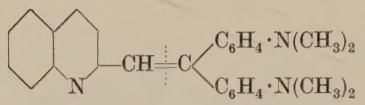
In mehreren früheren Arbeiten aus unserem Laboratorium[1]) konnte gezeigt werden, dass Verbindungen mit einer Kohlenstoff-Doppelbindung und einer Phenylgruppe am einen Kohlenstoffatom mit Organomagnesiumsalzen reagierten entweder durch 1:2-Anlagerung an die Kohlenstoff-Doppelbindung oder durch 1:4-Addition. Es waren dies Kondensationsprodukte von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit verschiedenen Ketoverbindungen. In einer späteren Arbeit zeigten *Rupe* und *Kehlstadt*[2]), dass bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf eine Verbindung mit einer Kohlenstoff-Doppelbindung mit zwei Phenylgruppen am einen Kohlenstoffatom (Formel I)



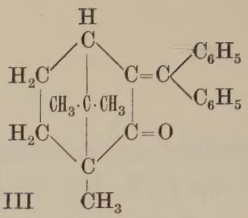
keine Anlagerung erfolgt, dass bei der Einwirkung von Lithiumphenyl aber die Belastung durch Eintritt einer dritten Phenylgruppe vermutlich zu gross wird und der Körper an der Doppelbindung teilweise gespalten wird. Es handelte sich dort um das Kondensationsprodukt von Chinaldin mit *Michler's* Keton (Formel II), *Rupe* und *Kehlstadt* erhielten bei der Spaltung Malachitgrün.

[1]) *Rupe, Collin* und *Schmiderer*, Helv. **14**, 1340 (1931); *Rupe, Collin* und *Sigg*, Helv. **14**, 1355 (1931); *Rupe* und *H. Hagenbach*, Helv. **18**, 1395 (1935).

[2]) Helv. **27**, 685 (1944).



II



III

Zum weiteren Studium dieser Frage wählten wir einen Körper aus der Campherreihe, den Diphenylmethylen-campher[1]) (Formel III), ein Kondensationsprodukt von Campher mit Benzophenon.

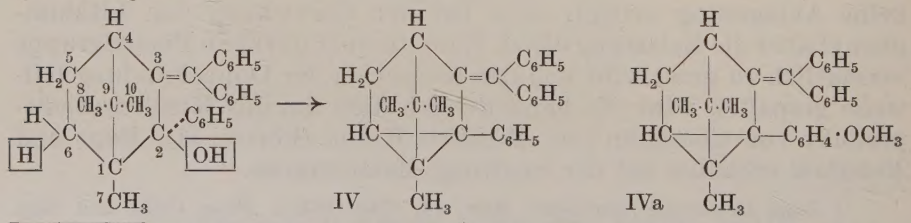
Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf diesen Körper wäre also Triphenylcarbinol zu erwarten (analog zum Falle *Rupe* und *Kehlstadt*) oder eine 1:4-Addition.

Eine Anlagerung von Phenylmagnesiumbromid fand, gleich wie bei *Rupe* und *Kehlstadt*, nicht statt. Auch die Anlagerung von Methyl- und Äthyl-*Grignard*-Salzen führte zu keinem Resultat.

Wir untersuchten nun, ob mit Lithium-phenyl eine Einwirkung stattfinden würde. Nach dem Aufarbeiten der Reaktionsmasse erhielten wir ein gelbes, festes Harz, aus dem wir durch Destillation im Vakuum und Krystallisation in schlechter Ausbeute einen weissen Körper isolieren konnten, der sich als neues Produkt erwies. Es war aber nicht Triphenylcarbinol, das wir auch bei spätern Versuchen nie feststellen konnten. Die Analyse ergab nun, dass das neue Produkt überraschenderweise ein Kohlenwasserstoff war, so dass bei der Reaktion die Lithiumverbindung an die Ketogruppe getreten sein musste, worauf es zur Wasserabspaltung kam. Wir vermuteten zuerst, dass Lithium-phenyl nur reduzierend gewirkt habe[2]). Um nun festzustellen, dass der Phenylrest in die Verbindung eingetreten war, liessen wir Lithium-anisyl auf Diphenylmethylen-campher einwirken. Wir erhielten wieder einen weissen, schön krystallisierenden Körper, der aber vom Lithium-phenyl-Produkt verschieden war. Die Analyse bewies den Eintritt der Methoxylgruppe des Anisylrestes.

Auch Lithium-butyl und Lithium-naphtyl reagierten mit Diphenylmethylen-campher. Doch konnten die Produkte nicht krystallisiert erhalten werden.

Wir nehmen an, dass primär Anlagerung an die Ketogruppe stattfindet und dass dann die sekundär erfolgende Wasserabspaltung mit einem Wasserstoffatom am C-Atom 6 vermutlich zu einem Tricyclenring führt.



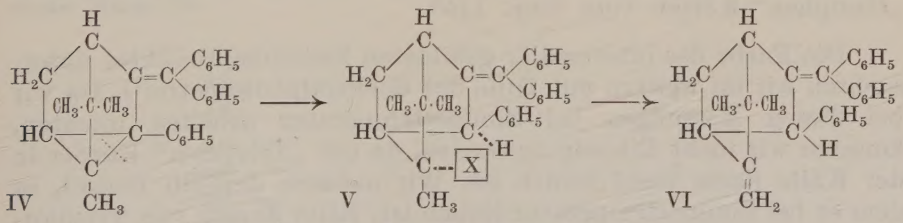
IV IVa

[1]) *Haller* und *Bauer*, C. r. **142**, 971 (1906); *Rupe* und *Silberström*, A. **414**, 107 (1917).

[2]) Siehe *Rupe* und *Zweidler*, Helv. **23**, 1025 (1940).

Die Analyse bestätigte beim Phenylkörper (Formel IV), die Zusammensetzung $C_{29}H_{28}$, beim Anisylkörper (Formel IVa) die Zusammensetzung $C_{30}H_{30}O$. Auch die Methoxylbestimmung bestätigte beim Anisylkörper den Eintritt einer Methoxylgruppe.

Da die Produkte der verschiedenen Synthesen mit Lithiumphenyl einen unterschiedlichen und unscharfen Schmelzpunkt zeigten, vermuteten wir, dass ein Gemisch von zwei Verbindungen vorliege. Durch öfteres Umkrystallisieren erhielten wir ein Produkt, das bei 163—164° scharf schmolz, während aus den Mutterlaugen ein niedriger und unscharf schmelzendes Gemisch isoliert werden konnte. Als diese Verbindung vom Smp. 164° in Eisessig gelöst und mit starken Säuren versetzt wurde, entstand eine tief amethystrote Färbung, die nach einigem Kochen in hellgelb überging. Beim Abkühlen krystallisierte eine Verbindung vom Smp. 114—115° aus. Die Analyse ergab für beide Körper die gleiche Zusammensetzung $C_{29}H_{28}$. (Der Schmelzpunkt des Gemisches lag unscharf zwischen den Schmelzpunkten der beiden Körper, also zwischen 115° und 164°.) Die Verbindung vom Smp. 164° wird also unter dem Einfluss von Säuren in die Verbindung vom Smp. 115° umgelagert, da die Zusammensetzung der beiden Körper dieselbe ist. *H. Meerwein* und *K. van Emster*[1]) zeigten, dass Tricyclen mit Säuren in Camphen umgelagert wird. Danach wird der Trimethylenring des Tricyclens am leichtesten zwischen den C-Atomen 1:2, bzw. 1:6 aufgespalten. Es ist also in unserm Falle die Reaktion möglicherweise so zu erklären, dass sich die Säure unter Aufspaltung des Ringes zwischen den C-Atomen 1:2 an die von uns als „Tricyclen"-Körper bezeichnete Verbindung Smp. 164° (Formel IV) anlagert und unter Abspaltung mit einem Wasserstoffatom am C-Atom 7 in die als „Camphen"-Körper bezeichnete Verbindung Smp. 115° (Formel VI) übergeht[2]).



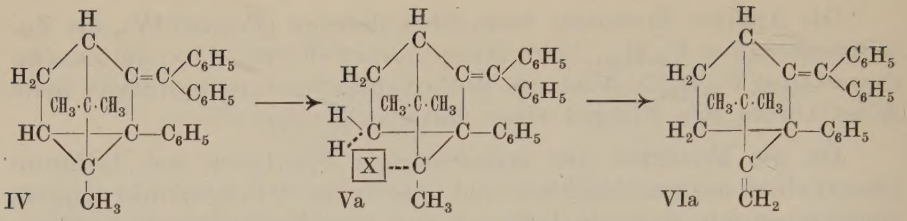
X = Säurerest.

Nehmen wir an, dass die Aufspaltung des Trimethylenringes des Tricyclens zwischen den C-Atomen 1 und 6 stattfand, so ergibt sich folgendes Bild:

---

[1]) B. **53**, 1815 (1920).

[2]) Wir halten diese Konstitutionsformeln nicht für unwahrscheinlich, doch kann ihre Bestätigung erst später erfolgen.



IV Va VIa

Beim nähern Studium dieser „Umlagerung" fanden wir, dass sie schon mit Eisessig allein gelang. Beim Erwärmen lösten sich die Krystalle des „Tricyclen"-Körpers in Eisessig und es trat eine schwach amethystrote Färbung auf. Nachdem einige Zeit gekocht wurde, verschwand die Farbe und ging in hellgelb über. Beim Abkühlen krystallisierte dann der „Camphen"-Körper in weissen Krystallen aus. Dabei benützten wir zur Umlagerung den reinen „Tricyclen"-Körper Smp. 164° oder ein Gemisch der beiden Isomeren mit niedrigerem und unscharfem Schmelzpunkt. Durch Zusatz einer stärkern Säure zur Eisessiglösung wurde die Färbung zu tief amethystrot verstärkt, wobei auch die Umlagerung beschleunigt wurde. Dazu nahmen wir Trichloressigsäure, Salzsäure, Ameisensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure. Auch mit HCl-Gas gesättigter Eisessig führte zum Ziel. Während z. B. mit Eisessig allein bis 24 Stunden gekocht werden musste (je nach der Menge und dem Schmelzpunkt des Produktes), so war die Umlagerung bei Zusatz von Trichloressigsäure schon nach 3—4 Stunden vollständig. Da der Körper in wässriger Salz-, Phosphor- oder Schwefelsäure unlöslich war, musste er vor dem Zusatz der Säuren in Eisessig gelöst werden. Doch gelang uns die Umlagerung durch Erhitzen des „Tricyclen"-Körpers mit 50-proz. Schwefelsäure im Bombenrohr auf 150°. Auch durch Kochen mit Thionylchlorid und nachherige Destillation im Vakuum erhielten wir den „Camphen"-Körper vom Smp. 115°.

Die Farbe des intermediär gebildeten Zwischenproduktes untersuchten wir im weitern mit Hilfe der Spektralphotometrie[1]). Da wir bei diesen Messungen bei Zimmertemperatur arbeiten mussten, konnten wir nicht Eisessig anwenden, da der „Tricyclen"-Körper in der Kälte darin nicht löslich ist. Wir nahmen deshalb Benzol, in dem er bei Zimmertemperatur löslich ist. Beim Zusatz von Trichloressigsäure trat dieselbe amethystrote Farbe auf, die beim Stehenlassen verschwand und in hellgelb überging.

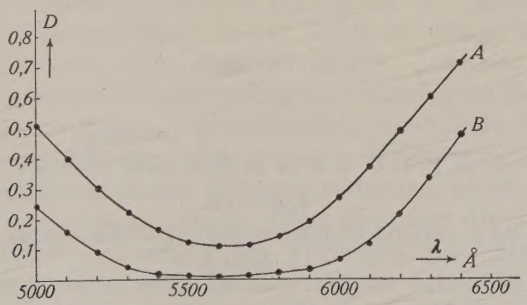
Wir betrachteten zuerst eine Reihe von Lösungen unter einem Handspektroskop, wobei die Konzentration des „Tricyclen"-Körpers konstant gehalten, der Zusatz an

[1]) Die Messungen wurden in der Physikalischen Anstalt unter der Leitung des vor kurzem verstorbenen Herrn Prof. Dr. *M. Wehrli* ausgeführt, dem wir zu grossem Dank verpflichtet sind.

Trichloressigsäure aber verändert wurde. Zu diesem Zweck stellten wir eine Lösung von 0,05 g „Tricyclen"-Körper in 10 cm³ Benzol her, der wir sukzessive immer mehr Trichloressigsäure zugaben. Wir begannen mit 0,05 g Trichloressigsäure und steigerten die Konzentration, indem wir nach jeder Messung eine weitere Menge von 0,05 g Trichloressigsäure zusetzten. Bei der ersten Lösung war die Färbung nur schwach, sie wurde bei den weitern Zusätzen immer stärker, das heisst die Absorptionsbande verbreitete sich immer mehr. Die Intensität der Farbe war also von der Konzentration der Trichloressigsäure abhängig, da in diesem Falle die Konzentration des „Tricyclen"-Körpers konstant gehalten worden war. Die Lösung wurde 3 Tage stehen gelassen. Sie war dann zu hellgelb entfärbt und wir konnten unter dem Handspektroskop keine Absorption mehr feststellen.

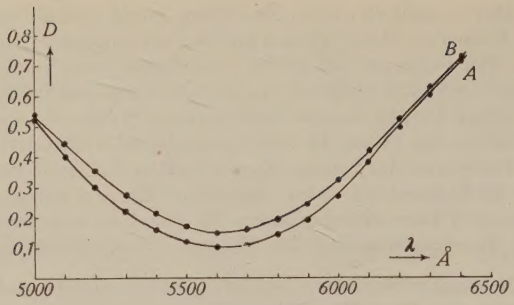
Zur weitern Messung verwendeten wir ein Spektralphotometer *König-Martens*. Als Messgefäss diente eine Doppelabsorptionsküvette, indem wir in die eine Hälfte die Lösung, in die andere das Lösungsmittel (in unserm Falle Benzol) einfüllten. Bei jeder Wellenlänge wurden 2 Winkel gemessen, indem in Position A die Lösung vor Spalt 1 und das Lösungsmittel vor Spalt 2, in Position B umgekehrt, das Lösungsmittel vor Spalt 1 und die Lösung vor Spalt 2 war. Die Durchlässigkeit D ist dann: $D = I/I_0 = \operatorname{tg}\alpha/\operatorname{tg}\alpha'$ wobei α und α' die Winkel in Position A und B sind.

Zuerst wurde eine Lösung von 0,05 g „Tricyclen"-Körper in 10 cm³ Benzol mit einem Zusatz von 0,4 g Trichloressigsäure gemessen. In der 2. Lösung wurde dann die Konzentration der Trichloressigsäure konstant gehalten, die Konzentration des „Tricyclen"-Körpers auf 0,1 g, also das Doppelte, erhöht: Kurve I, A und B. Das Absorptionsmaximum liegt bei 5600 Å. Die Durchlässigkeit nimmt bei Erhöhung der Konzentration an „Tricyclen"-Körper (B) ab, das heisst die Intensität der Farbe zu. Im vorhergehenden Fall (Handspektroskop) nahm sie bei Erhöhung der Konzentration der Trichloressigsäure zu, so dass die Intensität der Farbe also von der Konzentration der beiden Komponenten, des „Tricyclen"-Körpers und der Trichloressigsäure, abhängig ist. Wir liessen nun die Lösungen nach den ersten Ablesungen einige Zeit stehen und nahmen dann nochmals eine Reihe von Ablesungen vor. Eine Lösung von 0,05 g „Tricyclen"-Körper in 10 cm³ Benzol mit 0,4 g Trichloressigsäure zeigte nach 3 Stunden nur eine kleine Zunahme der Durchlässigkeit: Kurve II A und B. Es wurde nun eine Lösung von 0,1 g „Tricyclen"-Körper bis zur Entfärbung in Hellgelb stehen gelassen: Kurve III A und B. Die zweiten Ablesungen wurden nach 50 Stunden vorgenommen (Kurve III B), wobei sich die ursprüngliche Form verändert hatte. Während der Entfärbung dieser Lösung wurde die Abnahme der Farbe zeitlich verfolgt, indem in bestimmten Zeitabständen beim Absorptionsmaximum (5600 Å) die Zunahme der Durchlässigkeit gemessen wurde: Kurve IV.



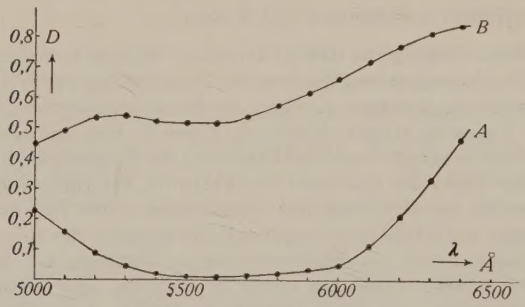
Kurve I.

A = 0,05 g „Tricyclen"-Körper + 0,4 g Trichloressigsäure.
B = 0,1 g „Tricyclen"-Körper + 0,4 g Trichloressigsäure.



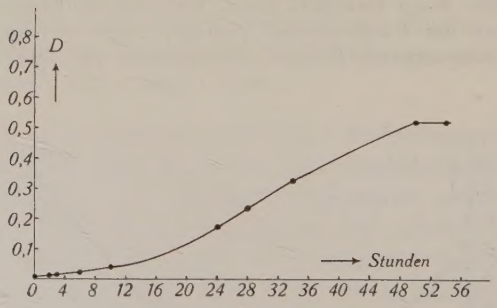
Kurve II.

A = 0,05 g „Tricyclen-Körper + 0,4 g Trichloressigsäure.
B = Dieselbe Lösung nach 3 Stunden.



Kurve III.

A = 0,1 g „Tricyclen"-Körper + 0,4 g Trichloressigsäure.
B = Dieselbe Lösung nach 50 Stunden.

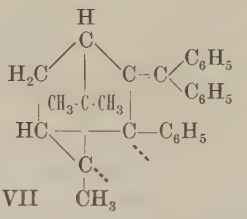


Kurve IV.

0,1 g „Tricyclen"-Körper + 0,4 g Trichloressigsäure.
λ = 5600 Å.

Was hat nun diese eigentümliche Farbe zu bedeuten bei einem Campher-Derivat, bei dem von vorneherein keine Färbung zu erwarten war? Nehmen wir an, was aber noch nicht vollständig bewiesen ist, es entstehe bei der Anlagerung von Lithium-phenyl an

Diphenylmethylen-campher zuerst ein Tricyclen-Derivat (Körper Smp. 164°), so öffnet sich dieses unter dem Einfluss von Säuren, die Säure lagert sich an V oder Va unter Bildung eines stark gefärbten Zwischenkörpers an. Doch liegt eigentlich hier kein Grund für eine starke Färbung vor. Anderseits könnte man annehmen, unter der Wirkung der Säuren entsteht eine Substanz (VII), welche stark gefärbt ist (breite Bande im gelbgrünen Teil des Spektrums), unter Öffnung des Tricyclenrestes, worauf dann allmählich (langsam in der Kälte, rasch beim Kochen) die Verbindung von der Formel VI (Körper Smp. 115°) entsteht, welche vollständig farblos ist und sich auch farblos löst.



VII

Zum Nachweis der Doppelbindungen im „Camphen"-Körper versuchten wir die Anlagerung von Brom. Dabei tritt aber nicht Entfärbung ein, sondern die Lösung färbt sich sofort dunkel. Wir beobachteten die Entwicklung von Bromwasserstoff, so dass also Substition und nicht nur Addition stattfand. Das Bromid konnte nicht rein erhalten werden Die Behandlung mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff führte zu keinem Resultat. Gegen Lauge (Kochen mit methylalkoholischer KOH) war der Körper völlig beständig.

Hingegen wird der „Camphen"-Körper durch Oxydationsmittel leicht angegriffen.

Wir versuchten die Oxydation zuerst mit Salpetersäure (verschiedener Konzentration), dann mit Selendioxyd, konnten aber zu keinem reinen Derivat gelangen, da wir dabei nur braune Schmieren erhielten. (Campherchinon oder Camphersäure konnten wir dabei nicht feststellen.)

Erst nach vielen Versuchen gelang es uns durch vorsichtige Oxydation mit Chromtrioxyd in der Kälte zu einem krystallisierten Produkt zu kommen. Die Analyse zeigte, dass der „Camphen"-Körper wahrscheinlich 3 Sauerstoffatome angelagert hatte. Das neue Produkt war keine Säure, wahrscheinlich auch kein Keton, da wir weder ein Oxim noch ein Semicarbazon daraus erhielten. Auch reduzierte es ammoniakalische Silbernitratlösung nicht, so dass auch kein Aldehyd vorzuliegen schien. Hingegen war die Reaktion nach *Zerewitinoff* positiv und zeigte das Vorliegen einer Hydroxylgruppe an. (Wir konnten aber kein Derivat dieses Alkohols erhalten.) Da möglicherweise ein Lacton hätte entstanden sein können, kochten wir das Oxydationsprodukt mit verd. Natronlauge (in Alkohol). Wir erhielten dabei aber keine Säure, sondern einen Neutralkörper (als braunes Öl). Davon stellten wir ein Oxim dar, das sich als Benzo-

phenonoxim erwies. (Einen zweiten Körper daneben konnten wir nicht isolieren.) Den Anisylkörper oxydierten wir auf dieselbe Weise mit Chromtrioxyd und erhielten das analoge Oxydationsprodukt, das von demjenigen des Phenyl-„Camphen"-Körpers verschieden war. Auch hier erhielten wir beim Kochen mit verd. Natronlauge Benzophenon (als Oxim). Daraus ergibt sich, dass bei der Einwirkung von Lithium-phenyl auf Diphenylmethylen-campher die Diphenylmethylengruppe nicht reagiert hatte, ansonst wir bei der Spaltung des mit Chromtrioxyd erhaltenen Oxydationsproduktes nicht Benzophenon erhalten hätten. Denn nur wenn jene noch vorhanden war, konnte bei der Spaltung mit Natronlauge Benzophenon entstehen.

Wir versuchten diese Abspaltung von Benzophenon auch mit Diphenylmethylencampher selbst und mit dem „Camphen"-Körper. Beide waren aber gegen Natronlauge völlig beständig. Erst nach der Oxydation des „Camphen"-Körpers mit Chromtrioxyd tritt mit Natronlauge Abspaltung von Benzophenon ein, so dass die vorhergehende Bildung eines Oxydringes nicht ausgeschlossen ist.

Mit Kaliumpermanganat liess sich das Chromtrioxyd-Oxydationsprodukt weiteroxydieren. Wir konnten dabei sehr wenig einer Säure isolieren. Die Analyse zeigte die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_3$. Versuche, daraus einen Ester darzustellen, gelangen nicht. Da wir zu wenig reine Substanz erhielten, konnten wir diese Säure nicht weiter untersuchen.

Hydrierungsversuche.

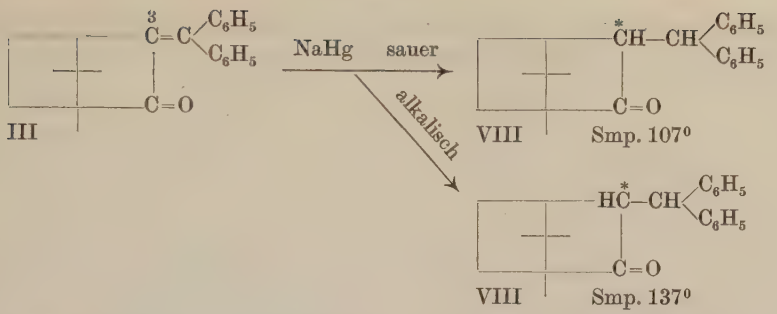
Der „Camphen"-Körper liess sich weder katalytisch mit Nickel-Katalysator (auch unter Druck), noch mit Natrium und Alkohol, noch mit Natriumamalgam hydrieren.

Zum Vergleich studierten wir die Hydrierung des Diphenylmethylen-camphers selbst. Katalytisch mit Nickel-Katalysator fand auch hier seltsamerweise keine Hydrierung statt, auch nicht unter Druck. Hingegen lässt sich Diphenylmethylen-campher mit Natriumamalgam reduzieren, wie *Haller* und *Bauer*[1]) gezeigt haben. Sie geben an, dabei in saurer Lösung ein Diphenyl-camphomethan Smp. 107° und in alkalischer Lösung ein anderes Diphenyl-camphomethan Smp. 137° erhalten zu haben. Sie erwähnen noch, dass Diphenylcamphomethan Smp. 107° auch durch Anlagerung von Phenylmagnesiumbromid an Benzalcampher entstehe.

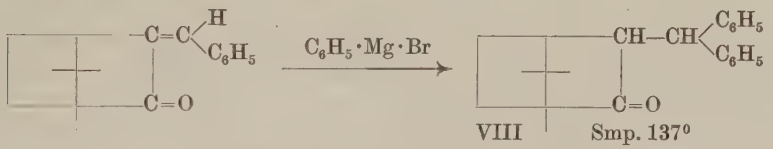
Da die Angaben von *Haller* und *Bauer* zweifellos unklar sind, haben wir diese Versuche nachgearbeitet und dabei folgendes gefunden. Durch Hydrierung des Diphenylmethylen-camphers mit Natriumamalgam in saurer und alkalischer Lösung erhält man die beiden von *Haller* und *Bauer* gefundenen Diphenyl-camphomethane vom Smp. 107° und 137° (Formel VIII). Es ist also nur die Kohlenstoff-Doppelbindung (beim C-Atom 3) hydriert worden.

---

[1]) C. r. **142**, 971 (1906); **146**, 718 (1908).



Hingegen erhielten wir durch die Anlagerung von Phenylmagnesiumbromid an Benzalcampher (wie auch schon *Rupe* und *Silberström*[1]) das Diphenyl-camphomethan vom Smp. 137° und nicht, wie *Haller* und *Bauer* angeben, das vom Smp. 107°.

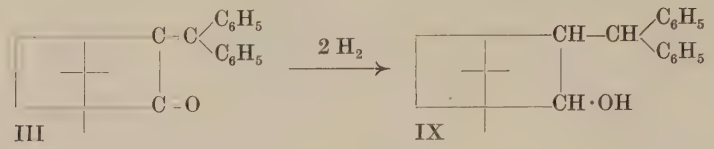


Da *Haller* und *Bauer* keine Erklärung geben, warum sie zwei Diphenyl-camphomethane von verschiedenem Schmelzpunkt gefunden haben, haben wir diese Frage näher untersucht. Die Konstitution des Diphenyl-camphomethans Smp. 137° entspricht sicher der Formel VIII, da der Körper sowohl durch Hydrierung des Diphenylmethylen-camphers als auch durch Anlagerung von Phenylmagnesiumbromid an Benzalcampher entsteht. Für den zweiten Körper vom Smp. 107°, der durch Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung entstand, schien es möglich, dass er an der Ketogruppe reduziert worden sei statt an der Kohlenstoff-Doppelbindung und dass so ein Borneol-Derivat entstanden sei. Ein Versuch mit der Reaktion nach *Zerewitinoff* fiel aber negativ aus, so dass es sich beim Produkt vom Smp. 107° auch um Diphenyl-camphomethan Formel VIII handeln musste. Bei den beiden Diphenyl-camphomethanen sind also zwei diastereoisomere Formen entstanden, da bei der Hydrierung des Diphenylmethylen-camphers ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom bei 3 auftritt. Die Polarisation ergab auch für beide sehr verschiedene Drehungen. (Siehe im Abschnitt „Polarimetrische Untersuchungen".)

Wir reduzierten nun den Diphenylmethylen-campher mit Natrium und Alkohol und erhielten dabei ein neues Produkt vom Smp. 171°. Die Analyse zeigte, dass vier Wasserstoffatome angelagert worden waren, dass also die Kohlenstoff-Doppelbindung und die

[1]) A. **414**, 99 (1917).

Ketogruppe reduziert worden waren und wir das 3-Diphenylmethyl-borneol Formel IX erhalten hatten.



III IX

Dasselbe 3-Diphenylmethyl-borneol gewannen wir auch aus Diphenyl-camphomethan Smp. 137° durch Reduktion mit Natrium und Butylalkohol, so dass die Konstitution des neuen Borneol-Derivates als sicher zu betrachten ist. Wir stellten von diesem Alkohol das Acetyl- und p-Nitrobenzoyl-Derivat dar.

Da die Reduktion des Camphers selbst, mit Natrium und Alkohol, sehr leicht gelingt, so verursacht möglicherweise der Eintritt der Diphenylmethylengruppe eine sterische Hinderung, so dass beim Diphenylmethylen-campher die Reduktion (sowohl durch Natriumamalgam als auch durch Natrium und Alkohol) erschwert ist und katalytisch mit Nickel merkwürdigerweise überhaupt nicht gelingt. Beim „Camphen"-Körper scheint durch den Eintritt einer dritten Phenylgruppe dieser Einfluss so gross zu sein, dass er sich überhaupt nicht mehr, weder katalytisch mit Nickel noch mit Natrium und Alkohol hydrieren lässt[1]).

Polarimetrische Untersuchungen.

Spezifische Drehungen. 10 Vol.-proz. Benzollösung.

	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{Hg,\,grün}^{20}$
Diphenylmethylen-campher	+242,9[2])	+289,5[2])
„Camphen"-Körper Smp. 115° . . .	−300,0	−376,9
„Tricyclen"-Körper Smp. 164°[3]) . . .	−355,2	−442,8
Anisyl-Körper	−265,0	−332,5
CrO_3-Oxydationsprodukt[3])	+336,0	+404,0
$KMnO_4$-Oxydationsprodukt	+157,0	+186,0

Es ist sehr interessant, dass durch die Anlagerung einer dritten Phenylgruppe (durch Lithium-phenyl) die ursprünglich starke Rechtsdrehung des Diphenylmethylen-camphers in eine noch stärkere

[1]) Es sei darauf hingewiesen, dass das Camphen selbst mit Nickel-Katalysator bei 170—190° oder bei gewöhnlicher Temperatur mit Platinschwarz zum grössten Teil zu Isocamphan hydriert wird. *Lipp*, A. **382**, 265 (1911); *Ipatiew*, B. **45**, 3206 (1912).

[2]) A. **414**, 99 (1917).

[3]) 5 Vol.-proz. Benzollösung, da zu schwer löslich.

Linksdrehung übergeht. Anderseits besitzt das Oxydationsprodukt (CrO_3) wiederum eine sehr starke Rechtsdrehung.

Spezifische Drehungen. 10 vol.-proz. Benzollösung.

	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{Hg,\ grün}^{20}$
Diphenyl-camphomethan Smp. 107° . . (Na-Amalgam sauer)	+ 61,0	+ 77,0
Diphenyl-camphomethan Smp. 137° . . . (Na-Amalgam alkalisch)	+ 19,5[1])	+ 23,7[1])
Diphenylmethyl-borneol Smp. 171° . . (Na + Butylalkohol)	+137,7	+166,5

Da bei der Reduktion des Diphenylmethylen-camphers zwei neue Formen gebildet werden: +A, +B und +A, −B, wobei A die Drehung der ursprünglichen Camphermolekel, B die der neuen Form bedeutet, so dürfte Diphenyl-camphomethan Smp. 107° die Verbindung +A+B, das Isomere Smp. 137° die Verbindung +A−B sein. Die starke Rechtsdrehung des neuen Borneoles beruht wahrscheinlich darauf, dass bei der Reduktion ein neues asymmetrisches C-Atom entstand, in den Formen +A+C und +A−C, wobei hauptsächlich die erste Form sich bildete.

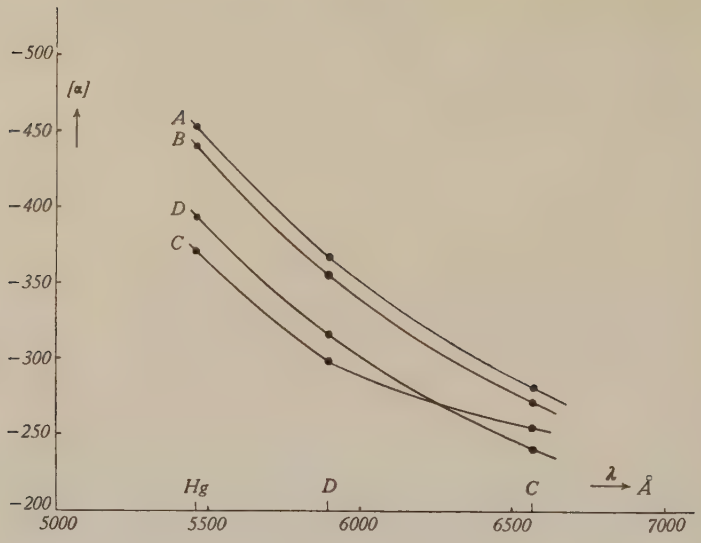
Vor allem interessierte uns, ob durch die Bildung des gefärbten Zwischenproduktes eine Änderung im optischen Drehungsvermögen auftritt. Die Sache war experimentell insofern nicht ganz einfach, als bei stärkerer Färbung die Durchlässigkeit für das polarisierte Licht zu stark abnahm, so dass bei ziemlich grosser Verdünnung gearbeitet werden musste.

Deswegen wurden verschiedene Ansätze hergestellt, indem zuerst 0,05 g „Tricyclen"-Körper mit 0,2 g Trichloressigsäure in 10 cm^3 Benzol gemessen wurden. Wir steigerten dann auf 0,1 g „Tricyclen"-Körper mit 0,2 g Trichloressigsäure in 10 cm^3 Benzol, wobei noch eine genügende Durchlässigkeit vorlag.

Es war vorauszusehen, dass immer eine Mischung zur Messung kam, nämlich vom „Tricyclen"-Körper (Smp. 164°), dem „Camphen"-Körper (Smp. 115°) und dem gefärbten Zwischenprodukt. Doch war nach 24 Stunden die Umlagerung vollständig. Die erhaltenen Werte zeigten, dass die Bildung des gefärbten Körpers offenbar keine oder nur eine geringe Einwirkung auf das optische Drehungsvermögen ausübt. (Kurve V B).[2])

[1]) A. **414**, 99 (1917).

[2]) Eigentlich sollten die Kurven V C und D zusammenfallen. Dass das nicht geschieht, beruht wahrscheinlich darauf, dass wir bei verschiedenen Temperaturen arbeiteten. Die Unterschiede sind ja prozentual sehr gering.



Kurve V.

1 Vol.-proz. Benzollösungen.

A = „Tricyclen"-Körper.
B = „Tricyclen"-Körper + 0,2 g Trichloressigsäure.
C = Dieselbe Lösung wie B nach 24 Stunden.
D = „Camphen"-Körper.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Diphenylmethylen-campher.

Da wir die Darstellung nach *Haller* und *Bauer*[1]) oder *Rupe* und *Silberström*[2]) etwas abänderten, beschreiben wir unsere Methode hier. 8,5 g Campher wurden in absolutem Benzol gelöst und mit 2,5 g gut pulverisiertem Natriumamid versetzt. Nach dem Abflauen der Reaktion wurde noch 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann wurden 10 g Benzophenon in absolutem Benzol zugefügt, worauf 5 Stunden am Rückfluss gekocht wurde. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei Benzol und unveränderter Campher übergingen. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Zuerst ging Benzophenon über und dann zwischen 235—240° bei 10 mm Diphenylmethylen-campher. (Wir achteten hier auf eine möglichst gute Trennung, da wir wegen der nachherigen Einwirkung von Alkyl-*Grignard*-Salzen oder Lithium-alkyl ein absolut benzophenonfreies Präparat haben mussten.) Aus Alkohol erhielten wir den Körper mit dem von *Haller* und *Bauer* angegebenen Smp. 113,5°. Ausbeute 12 g.

Anlagerung von Lithium-phenyl an Diphenylmethylen-campher.

Aus 1 g Lithium und 10 g Brombenzol (in absolutem Äther) wurde im Stickstoffstrom unter Rühren eine Lithium-phenyl-Lösung (2 Mol) dargestellt. Dabei wurde das Lithium unter absolutem Äther in kleine Stückchen geschnitten, so dass beim Zutropfen der Lösung von Brombenzol in absolutem Äther die Reaktion spontan ohne Erwärmen einsetzte. Nach beendigter Reaktion wurde die Lithium-phenyl-Lösung noch eine Stunde am Rückfluss gekocht. Zu der warmen Lösung wurden 5 g Diphenylmethylen-campher, in der eben nötigen Menge Äther gelöst, unter Rühren und im Stickstoffstrom ziemlich rasch zugetropft,

[1]) C. r. **142**, 971 (1906). [2]) A. **414**, 107 (1917).

wobei die Reaktion nur schwach war. Die Lösung färbte sich dunkelrot bis zum Ende der Reaktion, worauf noch 3 Stunden am Rückfluss gekocht wurde. Dann wurde mit Eis zersetzt, wobei die rote Farbe sofort verschwand. Es wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers ein gelbes Harz erhalten, das in einem Säbelkolben im Vakuum destilliert wurde. Zuerst ging als Vorlauf Diphenyl über, das sich bei der Darstellung von Lithium-phenyl als Nebenprodukt gebildet hatte, und dann als Hauptfraktion bei 12 mm Druck zwischen 230—260° eine gelbe Masse. Daraus konnte aus Alkohol ein krystallisierter Körper gewonnen werden. Das gelbe Harz war oft nur sehr schwierig zur Krystallisation zu bringen, so dass die Ausbeute sehr verschieden war, die beste betrug 4 g. (Bei einigen Synthesen gelang es, den Körper ohne Destillation im Vakuum, direkt nach dem Abdampfen des Äthers, krystallisiert zu erhalten. Doch ist die Ausbeute nach vorhergehender Destillation besser.) Bei dem neuen krystallisierten Produkt handelte es sich um ein Gemisch von „Tricyclen"-Körper und „Camphen"-Körper, dessen Schmelzpunkt unscharf zwischen den Schmelzpunkten der beiden Körper lag (zwischen 115° und 164°). Er war bei jeder Synthese verschieden, je nachdem sich mehr vom höher oder vom niedriger schmelzenden Produkt gebildet hatte. Durch Änderung der Versuchsbedingungen (Anlagerung von 1—4 Mol Lithium-phenyl, kürzeres oder längeres Kochen nach der Reaktion) versuchten wir die Reaktion so zu beeinflussen, dass mehr von der einen oder andern Verbindung entstehen sollte. Die erhaltenen Gemische waren aber ganz unterschiedlich im Schmelzpunkt. Zur Reindarstellung der beiden Körper aus dem Gemisch wurde wie folgt verfahren:

„Tricyclen"-Körper.

Der „Tricyclen"-Körper ist schwerer löslich als der „Camphen"-Körper, so dass wir ihn durch fraktionierte Krystallisation des Gemisches aus Essigester rein erhielten. Dazu nahmen wir ein Gemisch mit hohem Schmelzpunkt (zwischen 150° und 160°), das heisst das Gemisch einer Synthese, bei der mehr vom „Tricyclen"-Körper entstanden war, und krystallisierten dieses solange um, bis der Schmelzpunkt nicht mehr stieg (164°). Wir waren also zur Darstellung des „Tricyclen"-Körpers auf eine Synthese angewiesen, bei der sich eine genügende Menge dieses Körpers bildete. Der „Tricyclen"-Körper ist deshalb viel schwerer zugänglich als der „Camphen"-Körper, der immer durch Umlagerung aus dem „Tricyclen"-Körper oder dem Gemisch gewonnen werden kann. Der „Tricyclen"-Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als der „Camphen"-Körper. Speziell in Alkohol (auch in heissem) ist er sehr schwer löslich, so dass wir ihn auch aus dem Gemisch erhielten, indem wir den leichter löslichen „Camphen"-Körper mit Alkohol im *Soxhlet* extrahierten. Der „Tricyclen"-Körper krystallisiert in schönen, weissen Nadeln vom Smp. 164°.

0,0473 g Subst. gaben 0,1610 g CO_2 und 0,0315 g H_2O

$C_{29}H_{28}$ Ber. C 92,55 H 7,45%

Gef. „ 92,83 „ 7,45%

„Camphen"-Körper.

Der „Camphen"-Körper wurde durch Umlagerung des bei der Synthese entstandenen Gemisches dargestellt. Durch grossen Zusatz von stärkeren Säuren zur Eisessiglösung wurde zwar die Umlagerung beschleunigt, aber es entstanden dabei Schmieren, so dass die Ausbeute an „Camphen"-Körper schlechter wurde.

Am besten wurde folgendermassen verfahren:

Das umzulagernde Material (das bei der Synthese erhaltene Gemisch oder die Rückstände aus den Mutterlaugen vom „Tricyclen"-Körper oder der reine „Tricyclen"-Körper) wurde in Eisessig gelöst und nach Zugabe einiger Krystalle Trichloressigsäure unter Rückfluss gekocht. Dabei entsteht eine tief amethystrote Farbe, die nach einiger Zeit in Hellgelb umschlägt. Nach der Umlagerung (ob vollständig wurde anhand von Proben fest-

gestellt) liessen wir abkühlen, wobei der „Camphen"-Körper auskrystallisierte. Er wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert und bildete weisse Nadeln vom Smp. 115°.

5,065 mg Subst. gaben 17,175 mg CO_2 und 3,380 mg H_2O[1])

$C_{29}H_{28}$ Ber. C 92,55 H 7,45%
Gef. „ 92,51 „ 7,47%

Anlagerung von Lithium-anisyl an Diphenylmethylen-campher.

Aus 0,5 g Lithium und 6 g p-Bromanisol (2 Mol) wurde in absolutem Äther wie vorher eine Lithium-anisyllösung dargestellt. Dazu wurden 5 g Diphenylmethylen-campher in absolutem Äther zugetropft, wobei auch Rotfärbung erfolgte. Nach dreistündigem Kochen wurde wie oben angegeben aufgearbeitet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Harz wurde im Vakuum destilliert. Als Vorlauf ging unzersetztes p-Bromanisol über, dann als Hauptfraktion zwischen 240—260° unter 10 mm Druck der Anisyl-Körper als gelbes Harz. Aus Alkohol erhielten wir ein Gemisch vom Smp. 124—126°. Es wurde in der vorher beschriebenen Weise umgelagert, wobei die Farbe von Blau in Hellgelb übergeht. Wir erhielten den Anisyl-Körper in weissen Nadeln vom Smp. 124°.

4,845 mg Subst. gaben 15,725 mg CO_2 und 3,160 mg H_2O[1])
5,426 mg Subst. gaben 3,035 mg AgJ *(Zeisel)*

$C_{30}H_{30}O$ Ber. C 88,45 H 7,62 OCH_3 7,62%
Gef. „ 88,56 „ 7,30 „ 7,39%

Oxydation des „Camphen"-Körpers mit Chromtrioxyd.

5 g „Camphen"-Körper (Smp. 115°) wurden pulverisiert und in 100 cm³ Eisessig suspendiert (er löst sich nicht in der Kälte). Dann stellten wir eine Lösung von 5 g CrO_3 in der gerade notwendigen Menge Wasser her und verdünnten sie auf 100 cm³ mit Eisessig. Diese Lösung wurde in kleinen Portionen bei Zimmertemperatur zur Suspension des „Camphen"-Körpers zugegeben, so dass die Temperatur nicht über 40° stieg. Die braune Lösung wurde grün und mit der fortschreitenden Oxydation verschwanden die Krystalle. Nach der Zugabe der CrO_3-Lösung wurde mit viel Wasser ausgefällt, der weisse Niederschlag abgesaugt und gut mit Wasser nachgewaschen. Das erhaltene weisse Pulver wurde getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Umkrystallisieren weisse Prismen vom Smp. 208°. Ausbeute 2,2 g.

29,440 mg Subst. gaben 0,0885 g CO_2 und 0,0178 g H_2O
0,1033 g Subst. gaben 5,33 cm³ CH_4 *(Zerewitinoff)*

$C_{29}H_{28}O_3$ Ber. C 82,08 H 6,60 1 OH 5,46 cm³ CH_4
Gef. „ 81,99 „ 6,76 1 „ 5,33 „ „

Nach dieser Analyse hätte somit der ursprüngliche Kohlenwasserstoff 3 O angelagert, von denen eines als —OH-Gruppe vorhanden ist.

Der Anisyl-Körper wurde in derselben Weise mit CrO_3 oxydiert und aufgearbeitet. Das Oxydationsprodukt bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse Nadeln vom Smp. 220° (unter Zersetzung).

32,812 mg Subst. gaben 0,0955 g CO_2 und 0,0198 g H_2O
0,0857 g Subst. gaben 3,23 cm³ CH_4 *(Zerewitinoff)*

$C_{30}H_{30}O_4$ Ber. C 79,12 H 6,81% 1 OH 4,22 cm³ CH_4
Gef. „ 79,38 „ 6,75% 1 „ 3,23 „ „

Spaltung des mit CrO_3 erzeugten Oxydationsproduktes mit Natronlauge.

1 g des Oxydationsproduktes des „Camphen"-Körpers wurde mit 5 cm³ verdünnter NaOH (5-proz.) versetzt und mit so viel Alkohol, bis Lösung eintrat, 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei sich die Lösung braun färbte. Dann wurde der Alkohol auf dem

[1]) Analyse von Dr. *Schoeller*, Berlin.

Wasserbad verjagt und die alkalische Lösung ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein braunes Öl zurück, das mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Nach dem Aufarbeiten konnte ein Oxim isoliert werden, das sich als Benzophenonoxim Smp. 142° erwies. (Keine Schmelzpunktserniedrigung mit aus Benzophenon dargestelltem Oxim.)

Der Anisyl-Körper wurde in analoger Weise mit verdünnter NaOH gespalten, wobei auch Benzophenon (als Oxim) nachgewiesen wurde.

Oxydation des mit CrO_3 erzeugten Oxydationsproduktes mit Kaliumpermanganat.

5 g Oxydationsprodukt aus „Camphen"-Körper und CrO_3 wurden in 20 cm³ Sodalösung suspendiert, bei Wasserbadtemperatur wurde unter Rühren 4-proz. $KMnO_4$-Lösung zugetropft. Es begann bald die Ausscheidung von Braunstein. Es wurde solange oxydiert, bis Permanganat nicht mehr entfärbt wurde. Dann wurde noch heiss vom Braunstein abfiltriert und die Lösung eingedampft, wobei sich ein schleimiges Natriumsalz abzuscheiden begann. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure eine gelbliche Säure ausgefällt, die abgesaugt wurde. In Alkohol ist sie leicht löslich. Es gelang uns schliesslich, aus verdünntem Alkohol nach öfterem Umkrystallisieren feine Nädelchen vom Smp. 220° zu isolieren. Die Ausbeute ist sehr schlecht, beste Ausbeute 0,2 g.

33,001 mg Subst. gaben 0,0916 g CO_2 und 0,0181 g H_2O

$C_{16}H_{16}O_3$ Ber. C 75,30 H 6,28%
Gef. „ 75,68 „ 6,13%

Versuche, einen Ester darzustellen, verliefen negativ.

Reduktion von Diphenylmethylen-campher mit Natriumamalgam in saurer Lösung.

Da die Abhandlung von *Haller* und *Bauer* keine Vorschrift enthält, geben wir hier unser Verfahren an:

2 g Diphenylmethylen-campher wurden in 50 cm³ Alkohol suspendiert und mit etwas Eisessig versetzt. Es wurde dann 3-proz. Amalgam in ziemlich grossen Stücken zugegeben, wobei die Lösung sich erwärmte, so dass in Wasser gekühlt wurde. Während der Hydrierung wurde die Lösung mit Eisessig immer lackmussauer gehalten. Es wurde solange Amalgam zugegeben, bis die Lösung farblos war. Dann wurde vom Quecksilber abgegossen und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Der Körper fiel in Form von emulgierten Tröpfchen aus, die beim Abkühlen im Eisschrank fest wurden. Aus Alkohol krystallisiert, Smp. 99—103°. Die Reduktion musste noch dreimal wiederholt werden, dann erhielten wir nach dreimaligem Umkrystallisieren Diphenyl-camphomethan in feinen Nädelchen, die den von *Haller* und *Bauer* angegebenen Smp. 106—107° aufwiesen.

Reduktion des Diphenylmethylen-camphers mit Natrium und Butylalkohol.

Die Reduktion wurde zuerst mit Natrium und Äthylalkohol vorgenommen, doch war die Ausbeute schlecht, so dass wir mit Butylalkohol arbeiteten.

5 g Diphenylmethylen-campher wurden in 100 cm³ Butylalkohol gelöst, unter Rühren wurde in kleinen Stücken Natrium zugegeben, wobei die Lösung zum Sieden erhitzt wurde. Als die Lösung breiig wurde, wurden nochmals 50 cm³ Butylalkohol zugesetzt. Es wurden 10 g Natrium verbraucht, dann wurde mit Wasser versetzt und der Butylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben. Es blieb ein Öl zurück, das beim Erkalten erstarrte. Der Stoff wurde abgesaugt und aus Alkohol krystallisiert, Smp. 138—142°. Nach 7-maligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt nicht mehr und wir erhielten das 3-Diphenylmethyl-borneol in Prismen vom Smp. 171°. Das Verfahren lieferte keine gute Ausbeute,

höchstens je 2 g. Die Rückstände aus den Mutterlaugen wurden nochmals reduziert, wobei wir noch mehr 3-Diphenylmethyl-borneol erhielten.

47,401 mg Subst. gaben 0,1501 g CO_2 und 0,0382 g H_2O
0,1080 g Subst. gaben 8,10 cm³ CH_4 *(Zerewitinoff)*
$C_{23}H_{28}O$ Ber. C 86,25 H 8,82% 1 OH 7,57 cm³ CH_4
Gef. „ 86,36 „ 9,01% 1 „ 8,10 „ „

Diphenyl-camphomethan vom Smp. 137° wurde in derselben Weise mit Natrium und Butylalkohol reduziert und aufgearbeitet. Wir erhielten auch in diesem Falle das gleiche 3-Diphenylmethyl-borneol vom Smp. 171°. Auch hier ging die Hydrierung nur schwer und die Ausbeute war schlecht, so dass mehrere Male reduziert werden musste. Zur Darstellung des Borneoles reduzierten wir deshalb direkt den Diphenylmethylencampher (wie vorher beschrieben).

p-Nitrobenzoylderivat des 3-Diphenylmethyl-borneols.

0,3 g 3-Diphenylmethyl-borneol und 0,2 g p-Nitrobenzoylchlorid wurden in einem Reagenzglas im Schwefelsäurebad allmählich erhitzt. Bei 110° begann die Masse langsam zu schmelzen unter starker Salzsäureentwicklung. Die Temperatur wurde bis auf 200° gesteigert und 1 Stunde auf dieser Höhe gehalten, wobei alles geschmolzen war. Dann wurde die beim Erkalten erstarrte Masse in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit verdünnter Sodalösung gewaschen und getrocknet, und der Äther abdestilliert. Es blieb eine gelbe Schmiere zurück, die nach 2-maligem Umkrystallisieren das p-Nitrobenzoylderivat in schwach gelben Nädelchen vom Smp. 154—155° ergab.

26,946 mg Subst. gaben 0,0757 g CO_2 und 0,0158 g H_2O
$C_{30}H_{31}O_4N$ Ber. C 76,76 H 6,61%
Gef. „ 76,62 „ 6,56%

Acetylderivat des 3-Diphenylmethyl-borneols.

0,3 g 3-Diphenylmethyl-borneol wurden in 5 cm³ Pyridin gelöst, nach Zufügen von 1 cm³ Essigsäure-anhydrid wurde während 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit verdünnter Soda- und mit verdünnter Salzsäure-Lösung gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb eine hellgelbe Schmiere zurück, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol das Acetylderivat in farblosen Prismen vom Smp. 130—131° ergab.

24,786 mg Subst. gaben 0,0756 g CO_2 und 0,0185 g H_2O
$C_{25}H_{30}O_2$ Ber. C 82,87 H 8,29%
Gef. „ 83,18 „ 8,35%

Die Analysen wurden nach der von uns verbesserten Halbmikromethode ausgeführt.

Curriculum vitae.

Ich, Rudolf Eduard Hagenbach, wurde am 21. Dezember 1911 in Hoechst a. Main geboren als Sohn des im Jahre 1927 verstorbenen Dr. chem. Rudolf Hagenbach und der Emma geb. Burckhardt. Ich besuchte die Freie Evangelische Volksschule und dann das Untere und das Obere Humanistische Gymnasium in Basel, an dem ich im Sommer 1930 das Maturitätszeugnis erhielt. Hierauf immatrikulierte ich mich an der Universität Genf, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im Sommer 1931 setzte ich das Studium der anorganischen Chemie an der Universität Basel unter Herrn Prof. Dr. F. Fichter fort, das ich im Winter 1933 mit dem Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie abschloss. Das Sommer- und Wintersemester 1934 verbrachte ich an der Universität Birmingham (England), wo ich durch einen Unfall gezwungen war, ein Jahr auszusetzen. Im Wintersemester 1935 setzte ich das Studium der organischen Chemie an der Universität Basel unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe fort, wobei ich Vorlesungsassistent war. Im Frühjahr 1937 bestand ich das Vorexamen in organischer Chemie und begann die vorliegende Arbeit unter Herrn Prof. Rupe, in dessen Privatlaboratorium ich seit 1939 arbeitete. 1939 musste ich in den Aktivdienst einrücken. Die vorliegende Arbeit wurde im Winter 1943 abgeschlossen.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, R. Chodat, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, J. Guyénot, A. Hagenbach, W. Haworth, W. Kuhn, A. Pictet, A. Portmann, P. Ruggli, A. Schidlof, J. Weiglé, M. Wehrli, P. Wenger. Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen danken.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen tiefsten Dank auszusprechen.